

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Абдурахмонова Одилжона Эшмухаммад угли

на тему **«Химический метод получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Как известно, постоянные магниты в системе Nd-Fe-B благодаря высоким магнитным характеристикам широко применяются в электродвигателях, ветрогенераторах, аппаратах МРТ и бытовой электронике.

Диссертационная работа О.Э. Абдурахмонова «Химический метод получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B» посвящена разработке нового подхода к химическому синтезу наноструктурированного сплава в системе Nd-Fe-B без использования органических соединений, а также получению нанокпозиционного постоянного магнита на основе порошков наноструктурированного сплава в системе Nd-Fe-B и ненасыщенной полиэфирной смолы с высокими магнитными характеристиками.

Актуальность данной работы

Постоянные магниты в системе Nd-Fe-B получают в основном физическими методами, но они не позволяют контролировать гранулометрический состав, энергозатратны и требуют в качестве сырья использования высокочистых металлов. Химические же методы позволяют получать материалы с узким распределением частиц по размерам с использованием солей металлов. Имеющиеся на сегодняшний день методы получения наноструктурированного сплава в системе Nd-Fe-B (темплатный синтез, микроволновый, микроэмульсионный и метод Печини), как правило, требуют применения органических соединений, что приводит к образованию примесей, которые ухудшают магнитные характеристики материала.

В работе представлен химический метод получения наноструктурированного сплава в системе Nd-Fe-B, позволяющий получать соответствующие наночастицы без использования органических соединений.

Научная новизна. В выполненной работе для получения наноструктурированного сплава в системе Nd-Fe-B были использованы нанопорошки Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 , полученные методом химического осаждения без применения органических соединений. Разработанный метод позволяет получать наноструктурированный сплав в системе Nd-Fe-B, не содержащий соединений углерода.

Также предложен возможный механизм образования магнитотвердой фазы состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ из нанопорошков Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 в двухстадийном восстановительно-диффузионном процессе.

Практическая значимость.

В работе был получен наноструктурированный сплав в системе Nd-Fe-B без использования органических соединений. На основе наноструктурированного сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и ненасыщенной полиэфирной смолы были получены нанокомпозиты со следующими магнитными характеристиками: $H_c=7,7$ кЭ и $M_r=70$ А·м²/кг. На полученный нанокомпозит были нанесены коррозионностойкие гальванические и полимерные покрытия, благодаря чему они могут быть использованы в различных областях, предъявляющих высокие требования к магнитным характеристикам материала.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах, содержит 15 таблиц и 69 рисунков, введение, обзор литературы, методическую и экспериментальную части, выводы и список цитируемой литературы (189 наименований).

Во введении обоснована актуальность и показана степень разработанности темы диссертации, сформулирована её цель и основные задачи, описана научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы. Охарактеризованы основные положения, выносимые на защиту,

личный вклад автора, апробация результатов и публикации по представленной работе. Описана структура и объём диссертации.

В первой главе проводится обзор литературы, в котором рассмотрены свойства магнитных материалов, различные методы получения полупродуктов и наноструктурированных сплавов (НСС) в системе Nd-Fe-B, потребности рынка в магнитных материалах. Особое внимание уделено химическим методам получения НСС и механизму образования магнитотвердой фазы состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Изложены сведения о направлениях работ и достигнутых результатах магнитных характеристик полученного НСС в системе Nd-Fe-B.

Во второй главе приводится описание реактивов, использованных для получения НСС в системе Nd-Fe-B. Представлены методики получения наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3BO_6 , Nd-Fe-B@SiO_2 , НСС в системе Nd-Fe-B и нанокомпозитов на основе НСС в системе Nd-Fe-B. Описаны методы исследования полученных экспериментальных образцов (методами РЭМ, ПЭМ, ДСК/ТГА, ИК-спектроскопии, ЭЗМ, мессбауэровской спектроскопии, магнитометрии).

Третья глава посвящена исследованиям по получению наноструктурированного сплава в системе Nd-Fe-B. Методом химического осаждения с последующей термической обработкой получены наночастицы Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 . При температуре более 795°C происходит кристаллизация наночастиц Nd_2O_3 , при этом образуются частицы со стержнеобразной формой диаметром 28 и длиной 118 нм. При температуре более 540°C происходит полная кристаллизация наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные частицы имеют эллипсоидальную форму со средним диаметром 55 нм. Кристаллизация наночастиц состава 74,4 масс. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 25,6 масс. % Fe_3BO_6 происходит при температуре более 530°C , полученные частицы имеют неправильную форму, средний диаметр частиц составляет 50 нм.

При исследовании наноструктурированного сплава в системе Nd-Fe-B, полученного восстановительно-диффузионным методом, было установлено,

что на первой стадии процесса образуются нанопорошки NdFeO_3 , NdVO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На второй стадии – образуются нанопорошки, состоящие из фаз 36,7 масс.% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 10,9 масс.% $\alpha\text{-Fe}$ и 52,4 масс.% CaO . Полученный после удаления CaO наноструктурированный сплав в системе Nd-Fe-B состоит из магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 76,1 масс.% и магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$ 23,9 масс.%. Исследованы зависимости магнитных свойств от состава наноструктурированного сплава в системе Nd-Fe-B . Установлено, что с увеличением содержания Nd и B наблюдалось повышение доли магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в наноструктурированном сплаве в системе Nd-Fe-B . При этом коэрцитивная сила увеличивалась от 3,3 до 8,4 кЭ, удельная намагниченность насыщения уменьшалась до $M_s=109,00 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, а остаточная намагниченность – до $M_r=78,01 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Выявлено, что уменьшение намагниченности связано с уменьшением содержания фазы $\alpha\text{-Fe}$.

Также было исследовано влияние температуры на намагниченность и коэрцитивную силу нанокompозитов в системе Nd-Fe-B . Магнитные измерения показали, что с увеличением температуры от 300 до 400 К изменялись магнитные характеристики (коэрцитивная сила от 7,7 до 5 кЭ и удельная остаточная намагниченность от 70 до 57 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$). Показана перспективность использования композита в качестве материала постоянного магнита.

В заключении представлены выводы по диссертационной работе.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на 10 научных конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в международные базы данных.

Достоверность результатов и обоснованность основных выводов автора подтверждена использованием комплекса взаимодополняющих современных методов анализа и воспроизводимостью результатов экспериментов. Полученные результаты согласуются с данными других

авторов, изучающих химические методы получения сплава в системе Nd-Fe-V.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Содержание диссертации в полной мере соответствует паспорту специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы по следующим пунктам:

1.1. Технологические и экспериментальные исследования процессов получения наноматериалов и их обработки, в том числе посредством формирования наноструктур на подложках, объёмного модифицирования расплавов, интенсивной пластической деформации, консолидации нанопорошков, модифицирования поверхности материалов, облучения ускоренными частицами, термической и термомеханической обработки; разработка технологий и оборудования.

1.5. Исследование взаимосвязи химического и фазового составов, структурного состояния с физическими, механическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноматериалов;

3.7. Исследование структуры, свойств и технологии композиционных наноструктурированных материалов

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. В тексте работы отмечается, что при синтезе оксида неодима методом химического осаждения было изучено влияние pH раствора гидроксида натрия на размер и форму образующихся наночастиц. При этом в соответствующей таблице (Табл. 2.2) приведена только концентрация NaOH без указания значений водородного показателя. Для выявления искомым закономерностей было бы полезным привести значения pH для реакционных систем, полученных после завершения процесса смешения компонентов,

2. При синтезе наноразмерного Nd_2O_3 (образцы №7-9) автором с помощью просвечивающей электронной микроскопии показано, что длина

формирующихся наностержней при повышении температуры ($330^{\circ}\text{C} \rightarrow 635^{\circ}\text{C} \rightarrow 795^{\circ}\text{C}$) дополнительной обработки порошка растёт с 29 до 118 нм. При на микрофотографии для порошка, полученного при 330°C , оксидные стержни, в среднем имеют длину около 70-80 нм. В связи с этим было бы полезным уточнить методику оценки размеров (в частности, длины) образующихся наностержней, а также обсудить возможный механизм увеличения размеров частиц с сохранением их геометрии при повышении температуры дополнительной обработки,

3. Хотелось бы уточнить, почему при синтезе наноразмерного оксида железа диссертантом не было изучено влияние значения рН реакционной системы на микроструктурные характеристики формирующихся частиц, как это было сделано при получении наночастиц Nd_2O_3 ,

4. Имеется несколько комментариев относительно результатов синхронного термического анализа: было бы полезным пояснить наличие прироста массы (при температуре выше 320°C) на кривой ТГА для полученного порошка ортобората железа; на кривой ДСК для смеси NdFeO_3 , NdVO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CaH_2 в интервале температур $350\text{-}700^{\circ}\text{C}$ автор выделяет 2 эндотермических эффекта при 350 и 435°C , хотя экстремумы соответствующих перекрывающихся тепловых эффектов расположены при 420 и 520°C .

Таким образом, диссертационная работа Абдурахмонова Одилжона Эшмухаммад угли на тему «Химический метод получения наноструктурированного сплава Nd-Fe-B», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области исследования и применения магнитных материалов, в рамках которой разработан химический метод получения материалов на основе сплава в системе Nd-Fe-B с высокими магнитными характеристиками.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Официальный оппонент

кандидат химических наук (02.00.01 Неорганическая химия), старший научный сотрудник лаборатории химии лёгких элементов и кластеров ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Симоненко Николай Петрович

« 12 » 08 2022 г.

119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Тел.: +7 (495) 775-65-85, доб. 208

E-mail: n_simonenko@mail.ru

Подпись руки *Симоненко*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

